

河川底泥における一酸化二窒素の発生機序

九州大学工学部 ○学生員 堀田浩一郎 学生員 今村正裕
正員 大石京子 正員 楠田哲也

1.はじめに

河川底質中では底泥表面から約1cmまでに N_2O は蓄積している。この N_2O の蓄積は、底質中に生息する微生物の代謝によっている。河川底泥にあつては、ふたつの重要な窒素変換過程、脱窒・硝化が N_2O の大きな発生要因となりうる。生物学的な反応には、温度・pH・塩分といったさまざまな環境因子が影響する。一般的に、感潮域の底泥中には有機物が多く蓄積し、また温度・pH・塩分も季節的変動は大きくても硝化・脱窒に影響を与えるほどではない。本研究ではその他の因子、底質環境及び底質層内での生物活性と生成される N_2O の挙動について回分実験により検討した。

2.調査及び実験方法

調査対象は福岡県の2級河川である多々良水系である。採泥地点は、下水処理水放流口を中心に図-1に示す8カ所である。干潮時に底泥と直上水を7クリ製のコップを用いて採取した。持ち帰った後、1本は風乾を行い実験試料とし、他の1本は凍らせ、その後上端から0~1、1~2、2~4、4~6cmの間隔で切断し間隙水を採取した。残渣で粒度試験を行った。

実験1： N_2O 生成過程と脱窒速度実験 表面から1~2cmの風乾させた底質を用いた。この底質試料0.5g、 NO_3^- -N 1mg、有機炭素(フマル酸ナトリウム) 2mg、無機塩溶液(BOD希釈溶液) 0.5mlを約70mlのバイアル瓶に封入し、ヘッドスペースを C_2H_2 または N_2 で置換し25℃で培養した。定期的にヘッドスペースの N_2O 濃度を測定した。

実験2：生物活性試験 底泥0.5gに0.1%のINT水溶液0.5mlと無機塩溶液0.5mlを加えて十分攪拌する。基質を加える場合は、フマル酸ナトリウム溶液及び硝酸カリウム溶液を実験1と同じ条件で加えた。よく混合した後25℃で、好氣的また嫌氣的に48時間振とう培養した。48時間後1mlを5mlに加え反応を停止させた。1時間ほど放置した後、遠心分離により上澄み液を分光光度計で485nmにおける吸光度を測定した。

3.結果及び考察

図-2に、各地点表層部(0~1cm)における間隙水中の N_2O -N、 NO_2^- -N、 NO_3^- -N濃度を示す。 N_2O -N濃度は、全ての地点で0.2mg-N/l以上存在し、特にSt.4,5では約2mg-N/lと高い。 NO_2^- -N濃度は全地点であまり差はみられないが、 NO_3^- -N濃度はSt.4,5で他の地点より低い。一般に、 NO_3^- -N濃度が高い地点では N_2O 濃度が高い。St.4,5での NO_3^- -N濃度が低く、しかも N_2O の濃度が高いことから、脱窒活性が高いと考えられる。表-1に底質表層部(0~2cm)の粒度組成と20%粒径の割合を示す。St.1,2を除いて全体的に砂質土(砂分約60~70%、特にSt.7では礫分約20~30%)の性状を示し、シルト分はほとんど存在しない。一方、河川の合流地点にあたるSt.2や河口地点に近いSt.1では、20%近くがシルト分であり、表層部だけを比較すると他と異なり細粒になっている。これは、合流地点で川幅が急激に増大し、流速が低くなり細粒径のものが沈降し易くなったためである。またSt.4,6,7は粗砂分が多く、20%粒径も0.35~0.55mmの中粒砂で透水係数が 10^{-3} ~ 10^{-2} (cm/s)と大きくなっている。このことは、直上水の流れによって、溶解性物質の底泥からの溶出または供給がかなり大きくなることを示している。

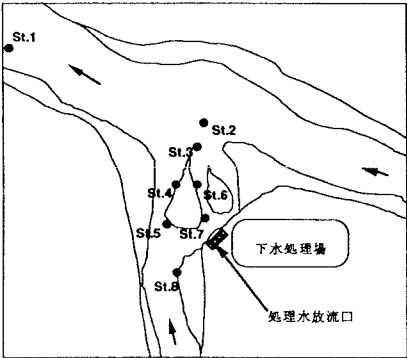


図-1 採泥地点概要図

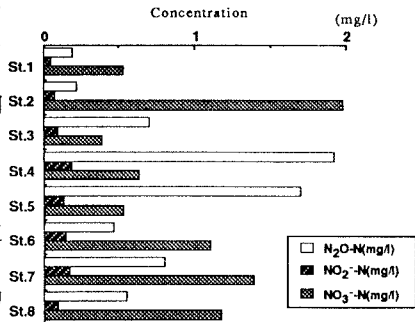


図-2 表層部における物質濃度

表-1 調査地点の底質表層部(0-2cm)粒度組成

	地点番号 粒径(mm)	1	2	3	4	5	6	7	8
粗砂分	0.425~2.0	30	32	30	75	40	75	70	60
細砂分	0.075~0.425	30	27	50	10	40	17	20	30
シルト分	0.005~0.075	25	20	3	2	5	5	7	2
粘土分	0.005以下	15	21	17	13	15	3	3	8
20% 粒径D ₂₀ (mm)		.038	.008	.100	.550	.150	.350	.400	.250

図-3に、アセチレンブロック法による、注入したガス別の N_2O の生成量を示す。初期の脱窒速度はSt.4,5,6で大きく、St.2,3では添加した NO_3^- -Nのすべては脱窒されなかった。脱窒の中間生成物である N_2O はSt.4,5,7で一時的に生成されたが、その後速やかに N_2 へと還元された。しかし、St.2,3では N_2O 還元速度が低下し、蓄積される傾向にあった。他の河川ではあるが、底泥下層にいくほど N_2O 還元速度は低下し N_2O が蓄積する傾向にあった¹⁾、St.4,5,7の表層底質における透水係数から判断すると、下層への酸素供給が考えられ、 N_2O 生成の領域が広くなり、それにとまう微生物種も広がる可能性があるといえる。そこで、表層部における生物活性について検討した。一般に脱窒能を有する微生物は従属栄養細菌を中心に自然界に広く分布している。脱水素酵素活性では、脱窒菌の活性のみを測定できないが、複雑な環境条件下で微生物が競合・共生している河川底泥生態系では、環境条件の変化によっては、脱窒能を発揮する種々の微生物を含めた生物の現存量を包括的に把握する方が現状をよく反映できるのではないかと考えられる。ここでは、脱水素酵素活性をINTを用いて測定した。INTの標準酸化還元電位はおよそ210mV～50mVの範囲にあり、酸素と競合することなく好気から嫌気領域まで広範囲にわたる環境条件下で生物活性が測定できる。

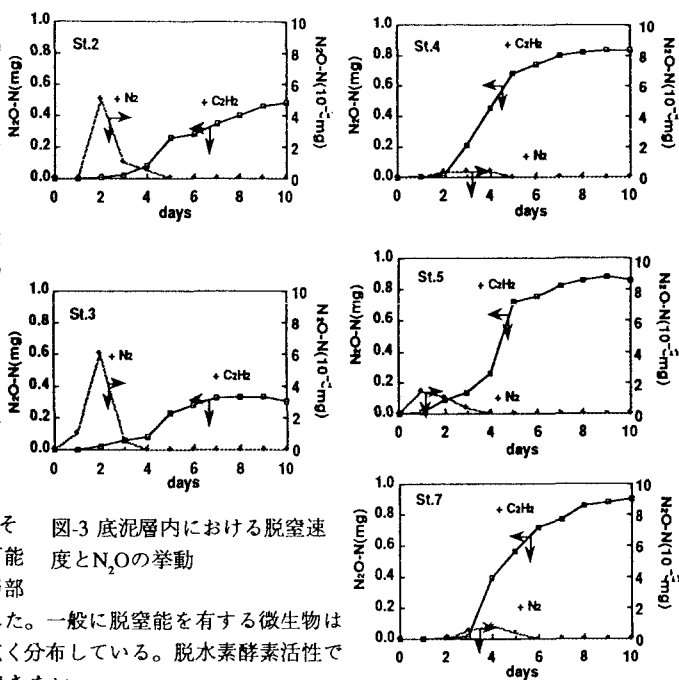


図-3 底泥層内における脱窒速度と N_2O の挙動

図-4に嫌気・好気条件下での脱水素酵素活性の結果を示す。嫌気条件下での脱水素酵素活性は、St.2が他の地点と比較して低いが、St.3,4,5,7ではほぼ同じであった。また有機物を添加することで、特にSt.5,7は活性が増加したことから、有機物を加えることで脱窒を含めた微生物活性を高めることができると考えられる。St.2,3では、基質として硝酸を添加した場合も、活性は殆ど変化しなかった。 N_2O 濃度が高かったSt.4,5では有機物また硝酸を加え脱窒の活性を高めることが可能であると考えられる。好気条件下での脱水素酵素活性は、St.2が他の地点より低いが、各地点でさほど相違はみられない。有機物を添加した場合の脱水素酵素活性は、嫌気的条件下と比較して2倍以上の活性増加がみられ、またSt.7-5-4の順に高くなっている。嫌気条件下で殆ど変化の見られなかったSt.2においても増加がみられ、嫌気的な泥を好気的条件下にさらすことで生物活性が上がる事が分かる。他の河川での脱水素酵素活性測定結果においても、50cm以下の嫌気的な底泥を好気条件にさらし有機物を添加することで、嫌気条件での生物活性より高い活性がえられている。 N_2O 生成過程ではさまざまな因子が影響しあっている。しかし、河川感潮域では、有機物濃度やpHによる大きな変動はなく、これらの影響による N_2O 蓄積は考えにくい。一方で、粒度の大小が底質への酸素供給をさめ、さらに底質内での N_2O 生成領域を広め、生物活性をも左右していると考えられる。

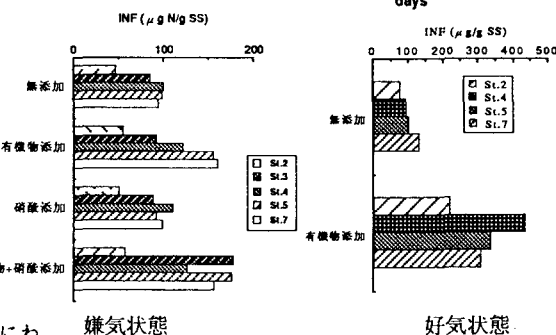


図-4 好気・嫌気状態での脱水素酵素活性

図-4に嫌気・好気条件下での脱水素酵素活性

の結果を示す。嫌気条件下での脱水素酵素活性は、St.2が他の地点と比較して低いが、St.3,4,5,7ではほぼ同じであった。また有機物を添加することで、特にSt.5,7は活性が増加したことから、有機物を加えることで脱窒を含めた微生物活性を高めることができると考えられる。St.2,3では、基質として硝酸を添加した場合も、活性は殆ど変化しなかった。 N_2O 濃度が高かったSt.4,5では有機物また硝酸を加え脱窒の活性を高めることが可能であると考えられる。好気条件下での脱水素酵素活性は、St.2が他の地点より低いが、各地点でさほど相違はみられない。有機物を添加した場合の脱水素酵素活性は、嫌気的条件下と比較して2倍以上の活性増加がみられ、またSt.7-5-4の順に高くなっている。嫌気条件下で殆ど変化の見られなかったSt.2においても増加がみられ、嫌気的な泥を好気的条件下にさらすことで生物活性が上がる事が分かる。他の河川での脱水素酵素活性測定結果においても、50cm以下の嫌気的な底泥を好気条件にさらし有機物を添加することで、嫌気条件での生物活性より高い活性がえられている。 N_2O 生成過程ではさまざまな因子が影響しあっている。しかし、河川感潮域では、有機物濃度やpHによる大きな変動はなく、これらの影響による N_2O 蓄積は考えにくい。一方で、粒度の大小が底質への酸素供給をさめ、さらに底質内での N_2O 生成領域を広め、生物活性をも左右していると考えられる。

参考文献 大石・今村・楠田：感潮域の底泥層内における脱窒過程と N_2O 生成、環境科学学会年會講演要旨集、p40,1994